

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

AN 1993-199899 [25] WPINDEX

DNN N1993-153569 DNC C1993-088536

TI Producing metal plate with plastic coating for car or construction material - by forming surface zinc (alloy) layer on metal plate, forming chromium plating layer, coating with resin paint, and curing.

DC A21 A32 G02 M13 P42 P73

PA (SUMQ) SUMITOMO METAL IND LTD

CYC 1

PI JP 05123643 A 19930521 (199325)\* 8 B05D007-14 <--

ADT JP 05123643 A JP 1991-286767 19911031

PRAI JP 1991-286767 19911031

IC ICM B05D007-14

ICS B05D003-02; B05D003-06; B05D003-10; B05D007-24

ICA B32B015-08

AB JP 05123643 A UPAB: 19931118

A metal plate with 0.1-10 micron thick plastic coating is produced by plating layer with surface of Zn (alloy) formed on a metal plate; a chromate layer contg. 5-200 mg/m<sup>2</sup> Cr is formed over the plating layer; a specific paint is coated over the chromate layer; the paint coating is cured by heating, then exposing to radiation rays.

Specific paint contains 100 pts. wt. of epoxy resin and 1-100 pts. wt. of acrylate oligomer with at least two (meth)acryloyl gps. and up to 500 of the (metha)acryloyl gp. equiv..

USE/ADVANTAGE - A metal plate with tough plastic coating having an improved corrosion resistance can be produced, which is used as car or construction material.

In an example, a paint was prepd. by blending 100 pts. wt. of epoxy resin, 20 pts. wt. of acrylate oligomer, 20 pts. wt. of an isocyanate crosslinking agent, and 20 pts. wt. of colloidal silica. The paint coating was heated at 140 deg. C for 60 sec., then irradiated with 100 kGy electron beam

Dwg.0/0

FS CPI GMPI

FA AB

MC CPI: A05-A01E4; A08-C07; A11-C02B; A11-C02C; A12-B04B; A12-B04C; G02-A02G; M13-H05

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-123643

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 機別記号 | 庁内整理番号  | F I     | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|---------|--------|
| B 0 5 D                  | 7/14 | A       | 8616-4D |        |
|                          | 3/02 | Z       | 8616-4D |        |
|                          | 3/06 | 1 0 2 Z | 8616-4D |        |
|                          | 3/10 | M       | 8616-4D |        |
|                          | 7/24 | 3 0 2 U | 8616-4D |        |

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁) 最終頁に続く

|          |                  |         |  |
|----------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平3-286767      | (71)出願人 | 000002118<br>住友金属工業株式会社<br>大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 |
| (22)出願日  | 平成3年(1991)10月31日 | (72)発明者 | 細田 靖<br>大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金<br>属工業株式会社内       |
|          |                  | (72)発明者 | 塩田 俊明<br>大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金<br>属工業株式会社内      |
|          |                  | (74)代理人 | 弁理士 広瀬 章一                                      |

(54)【発明の名称】 有機複合被覆金属板の製造方法

(57)【要約】

【構成】 下から順に、亜鉛または亜鉛合金めっき層、クロメート皮膜層、および有機樹脂被覆層を有する有機複合被覆金属板の製造方法。膜厚 0.1~10 $\mu$ mの有機樹脂被覆層を、エポキシ系樹脂100重量部と、(メタ)アクリロイル基当量が500以下の多官能性アクリレートオリゴマー1~100重量部とを主成分とする塗料を用いて、加熱および放射線照射の2段階の塗膜硬化により形成する。

【効果】 電着塗装性と溶接性を低下させずに、鉄錆共存下の過酷な腐食環境下での高耐食性を維持することのできる有機複合被覆金属板を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板の片面または両面に、表面が亜鉛または亜鉛系合金からなるめっき層を形成し、その上にCr付着量として5～200 mg/m<sup>2</sup>のクロメート皮膜層を形成し、このクロメート皮膜層上に、エポキシ系樹脂100重量部と、1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上含み、かつ（メタ）アクリロイル基当量が500以下のアクリレートオリゴマー1～100重量部とを主成分とする塗料を塗布した後、加熱および放射線照射の2段階で塗膜を硬化させることによって、膜厚0.1～10μmの有機樹脂被覆層を形成することを特徴とする、有機複合被覆金属板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車用、建材用などに好適な、耐食性に優れた有機複合被覆金属板の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、自動車用をはじめとする多くの産業分野で各種の表面処理金属板（主として表面処理鋼板）が使用されている。その使用量の増大に伴い、性能への要求も高まる一方であり、特に自動車用においては「耐孔あき10年保証」というような長期的な耐食性が求められている。

【0003】 従来より、自動車車体用の防錆鋼板として数々の表面処理鋼板が提案され、その一部は実用化されてきた。中でも、亜鉛または亜鉛系合金めっき鋼板の上にクロメート皮膜層と薄い有機樹脂被覆層を有する、いわゆる有機複合被覆鋼板は、クロメート皮膜の防食作用、有機被覆の腐食環境遮断効果の相乗作用により、種々の防錆鋼板の中で圧倒的に優れた耐食性を発揮する。

【0004】 例えば、特開平1-80522号公報には、かかる有機複合被覆鋼板の改良として、部分還元したクロム酸を含有するクロメート処理液に多価アルコールや多価カルボン酸などの還元剤を添加してから塗布することにより、防食性が向上したクロメート皮膜を短時間で形成することができること、および有機樹脂被覆に関しては、エポキシ系樹脂にコロイダルシリカ等の無機充填材を添加した被覆が良好な耐食性を示すことが報告されている。

【0005】 有機複合被覆鋼板の有機樹脂被覆は、通常は加熱により硬化（架橋）させた熱硬化樹脂層であるが、特公昭63-30144号公報に提案されているように、有機樹脂塗料（この公報の場合には、アクリレート系樹脂を主成分とする塗料）の塗膜を活性エネルギー線（放射線）の照射により硬化させて、耐ブロッキング性に優れた有機複合被覆鋼板を得ることも公知である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上述したように、有機複合被覆鋼板は、通常の腐食環境においては抜群の高耐

食性を示す。ところが、特殊な腐食環境においては、性能バランスが崩れて、その高耐食性を発揮しえないことがわかってきた。例えば、有機複合被覆鋼板を裸の冷延鋼板と組合わせて両者が接触する状態で使用した時、冷延鋼板の腐食で発生した錆が有機複合被覆鋼板の表面に付着する。このような場合の有機複合被覆鋼板には、ステンレス鋼板における「もらい錆」と同様のかかなり激しい腐食が生ずるのである。この腐食のメカニズムの詳細については不明であるが、錆が有機樹脂被覆に吸着して腐食性物質の透過を促進するためではないかと推測される。有機樹脂被覆の厚膜化はこのような腐食への有効な対策であるが、それによる電着塗装性や溶接性の劣化は免れず、従って、この手段は採用できない。

【0007】 本発明の目的は、有機複合被覆金属板の良好な電着塗装性と溶接性を維持したまま、もらい錆にも耐える万全の耐食性を示す、性能バランスに優れた有機複合被覆金属板の製造方法を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、エポキシ系樹脂を主成分とする熱硬化型樹脂からなる有機樹脂被覆層の中に、放射線硬化型樹脂のネットワークを形成して、有機樹脂被覆層を緻密化することによって、有機複合被覆金属板の耐食性が一段と向上し、上述したもらい錆様の腐食にも耐えることを見出し、本発明に至った。

【0009】 ここに、本発明の要旨は、金属板の片面または両面に、表面が亜鉛または亜鉛系合金からなるめっき層を形成し、その上にCr付着量として5～200 mg/m<sup>2</sup>のクロメート皮膜層を形成し、このクロメート皮膜層上に、エポキシ系樹脂100重量部と、1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上含み、かつ（メタ）アクリロイル基当量が500以下のアクリレートオリゴマー1～100重量部とを主成分とする塗料を塗布した後、加熱および放射線照射の2段階で塗膜を硬化させることによって、膜厚0.1～10μmの有機樹脂被覆層を形成することとを特徴とする、有機複合被覆金属板の製造方法である。

## 【0010】

【作用】 以下、本発明の構成をその作用と共に詳述する。本発明は、従来の有機複合被覆金属板の最上層の有機樹脂被覆層の形成時に、熱硬化性樹脂と放射線硬化性樹脂の両方を含有する塗料を塗布し、加熱および放射線照射の2段階で硬化させて有機樹脂被覆層を形成する点に特徴がある。従って、母材の金属板の種類、第1層の亜鉛めっきの種類やめっき付着量、さらには第2層のクロメート皮膜層の形成方法については、従来の有機複合被覆金属板と同様でよく、特に制限されないが、次に簡単に説明する。

## 【0011】 母材金属板

母材金属板は、主として通常の鋼板であるが、ステンレス鋼板や、軽量化のためにアルミニウム板を使用する等、使用目的や使用部位に応じて各種の金属板から選択

できる。

#### 【0012】第1層めっき皮膜

耐食性に優れた純亜鉛または亜鉛系合金めっき（これらを「亜鉛めっき」と総称する）の皮膜を母材金属板の片面または両面に設ける。めっき方法は、電気めっき、熔融めっき、合金化熔融亜鉛めっき、蒸着めっきなどのいずれも可能であり、また片面めっきおよび両面めっきのいずれでもよい。めっき付着量は特に制限されないが、加工性と耐食性のバランスから、片面当たり10~60 g/m<sup>2</sup> の範囲内が好ましい。

【0013】また、第1層めっき皮膜は、片面に2層以上のめっき層を有する多層めっき皮膜であってもよい。この場合、めっき最上層が亜鉛めっきである、即ち、めっき表面が亜鉛または亜鉛系合金からなる限り、下層のめっき種は非亜鉛めっきであってもよい。

#### 【0014】第2層クロメート皮膜

クロメート皮膜層の形成方法は、塗布型、反応型、電解型のいずれも可能であるが、耐食性に特に優れている塗布型クロメート皮膜が好ましい。使用するクロメート処理液は、従来より提案されてきた各種の組成のものから選択することができる。めっきを施した金属板のめっき面をクロメート処理液で処理した後、電解クロメート処理以外の場合には、焼付を行って、クロメート皮膜層を形成する。めっきを両面に施した場合、クロメート処理は両面に対して施すことが好ましいが、有機樹脂被覆が片面だけの場合には、片面のみをクロメート処理することも可能である。

【0015】クロメート皮膜の付着量は、金属Cr量として5~200 mg/m<sup>2</sup>、好ましくは20~120 g/m<sup>2</sup>である。Cr量5 mg/m<sup>2</sup>未満では防食性能が十分に付与されず、Cr量200mg/m<sup>2</sup>を超えると加工性や上層の有機樹脂被覆層の密着性が低下する。

#### 【0016】第3層有機樹脂被覆

本発明で製造する有機複合被覆金属板の最上層である有機樹脂被覆層は、熱硬化性樹脂であるエポキシ系樹脂と、放射線硬化性樹脂であるアクリレートオリゴマーとを主成分とする塗料を用いて、片面または両面のクロメート皮膜層上に形成される。

【0017】エポキシ系樹脂は、本発明で用いる塗料のベース樹脂となる。このエポキシ系樹脂としては、ビスフェノール系エポキシ樹脂、ノボラック系エポキシ樹脂などの通常のエポキシ樹脂のほかに、エポキシエステル樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂などの各種変性エポキシ樹脂も使用可能である。別の使用可能なエポキシ系樹脂として、ポリヒドロキシポリエーテル樹脂がある。この樹脂は、エポキシ樹脂と同様の原料、即ち、2価フェノールとほぼ等モル量のエピハロヒドリンとをアルカリ触媒存在下で重縮合させて得られる重合体であり、本発明ではこの樹脂もエポキシ樹脂に含める。使用するエポキシ系樹脂のエポキシ基当量は特に限定されないが、通

常は1000以下である。

【0018】以上のようなエポキシ系樹脂の1種もしくは2種以上をベース樹脂として用い、このエポキシ系樹脂100重量部に対して、次に述べるアクリレートオリゴマー1~100重量部を併用して、有機複合被覆金属板の最上層である有機樹脂被覆層を形成する。

【0019】アクリレートオリゴマーとは、分子内に（メタ）アクリロイル基を持つオリゴマーのことであり、これはアクリル系オリゴマー或いはオリゴアクリレートなどとも呼ばれている。アクリレートオリゴマーの中には、エステル結合により形成された主鎖を持つオリゴエステル系アクリレート、ポリウレタンの主鎖を持つウレタンアクリレート、エポキシ樹脂を骨格とするエポキシアクリレートなどが含まれ、その他にも非常に多種類のものが現在までに開発されている。

【0020】本発明においては、1分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上含み、かつ（メタ）アクリロイル基当量が500以下である限り、上述した広範なアクリレートオリゴマーのいずれを使用することもできるが、一般に低粘度であることから、オリゴエステル系アクリレートが特に好適である。

【0021】（メタ）アクリロイル基数が1個である単官能型のアクリレートオリゴマーは、硬化性に劣るため、樹脂被覆の緻密化にあまり寄与せず、塗膜の耐食性向上効果が小さい。同様に、（メタ）アクリロイル基当量が500を超えても、分子中の（メタ）アクリロイル基の密度が小さくなりすぎて、硬化性が劣化する。

【0022】前述したように、エポキシ樹脂100重量部に対して、このようなアクリレートオリゴマー1~100重量部、望ましくは10~30重量部を添加して、最上層形成用の塗料を調製する。アクリレートオリゴマーの量が1重量部未満では、樹脂被覆を十分に緻密化することができず、塗膜性能の向上効果に乏しい。一方、アクリレートオリゴマーの量が100重量部を超えると、塗膜硬度が高くなりすぎ、電着塗装や溶接が困難となる。

【0023】本発明で製造する有機複合被覆金属板の有機樹脂被覆層が非常に薄膜であるため、薄膜塗布に適するように上記2種類の樹脂を有機溶剤で希釈して塗料を調製することになるが、使用する溶剤の種類は、塗料中の樹脂成分を溶解することができるものであれば特に限定されない。この塗料には、皮膜形成成分となる上記2種類の樹脂と溶剤のほかに、種々の特性改善のために添加剤を含有させることができる。添加剤の例は、コロイダルシリカのような無機顔料、着色顔料、架橋剤、光開始剤、可塑剤、消泡剤などが挙げられる。また、ごく少量であれば、他の有機樹脂を塗料中に含有させることもできる。

【0024】塗布は、加熱および放射線照射の2段階で塗膜を硬化させた後に、膜厚0.1~10μmの有機樹脂被覆層を形成することができれば、各種の方法で実施でき

る。例えば、ロールコート、カーテンフローコート、スプレー、流延、スピンコートなどの方法が可能である。有機樹脂被覆層の膜厚は、望ましくは  $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$  である。膜厚が  $0.1 \mu\text{m}$  未満では得られた有機複合被覆金属板の耐食性が劣化し、膜厚が大きすぎると電着塗装や溶接が困難となる。

【0025】塗膜の硬化は、加熱と放射線照射の2段階で行う。加熱と放射線照射の順序は、いずれが最初であってもよい。次に、加熱後に放射線照射を行う場合について説明するが、逆に放射線照射後に加熱硬化させても、得られる有機複合被覆金属板の塗膜性能に実質的な差異はない。

【0026】塗膜の加熱による乾燥・焼付は、例えば、通常の熱風乾燥炉において、最高到達板温(PMT)  $80 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $120 \sim 180^\circ\text{C}$  程度で行われる。加熱時間は、温度や塗料組成に応じて変動する。焼付温度が高いほど架橋反応が進み、強固な皮膜が形成されるが、焼付硬化性の鋼板を使用する場合には、鋼板の焼付硬化性を維持するために  $200^\circ\text{C}$  以下で行う必要がある。この加熱による硬化過程で、ベース樹脂であるエポキシ系樹脂の架橋反応が実質的に終了する。この加熱硬化の終了段階では、塗膜は平滑な指触乾燥状態となるが、アクリレート成分(アクリレートオリゴマー)は反応せず、これが多少可塑的に働くために、アクリレート成分を含まない場合の塗膜に比べて、焼付後の塗膜硬度は若干低めになる。

【0027】この乾燥塗膜に対して放射線を照射すると、アクリレート成分の架橋・重合反応が起こり、最上層として緻密・高硬度の有機樹脂被覆が形成される。放射線としては、電子線、紫外線などが使用可能である。照射量は、電子線では  $1 \sim 200\text{kGy}$  の範囲が適当であり、紫外線の場合には、通常使用される  $80 \text{ W/cm}$  程度の高圧水銀灯(ランプ本数は生産規模による)ならば、ラインスピードを  $40 \sim 80 \text{ m/min}$  とすればよい。なお、照射時の雰囲気は、電子線の場合には不活性雰囲気とし、紫外線の場合には大気雰囲気でよい。

【0028】こうして本発明の方法により得られた有機複合被覆金属板は、従来の上層がエポキシ系樹脂被覆からなるものに比べて、一段と向上した耐食性を示すが、電着塗装性や溶接性の低下は認められない。この耐食性の向上は、エポキシ系樹脂をベースとする被覆層のさらなる緻密化に由来すると考えられる。即ち、この塗膜の硬化過程で、焼付により形成されたベース樹脂塗膜母体中で、アクリレート成分が放射線照射によりベース樹脂の高分子と絡み合うように架橋していくため、塗膜の緻密さが増大し、その耐食性が向上するものと考えられる。電着塗装性が低下しないのは、アクリレート成分が本来極性が高いので、電着時に必要な通電性が損なわれないためであると考えられる。また、溶接性が低下しない理由は必ずしも定かではないが、アクリレート成分

の熱分解性が良好なためではないかと推測される。放射線照射後に焼付を行った場合にも、同様にベース樹脂とアクリレート成分との絡み合いが生じ、塗膜は緻密化する。

【0029】また、特公昭63-30144号公報に示されるような、最上層が放射線硬化型のアクリレート樹脂からなる有機複合被覆金属板に比べて、本発明により製造される有機複合被覆金属板は、エポキシ樹脂にアクリレート成分が絡み合うように架橋しているので、電着塗装性や溶接性を損なうことなく耐食性に優れているのである。

【0030】次に、実施例により本発明をさらに説明するが、これらは単に例示のために示すものであって、本発明の範囲を制限するものではない。実施例中、%および部は特に指定のない限り重量%および重量部である。

#### 【0031】実施例

Zn-12%Ni合金両面電気めっき鋼板(片面当たり付着量  $=30 \text{ g/m}^2$ )の片面のめっき面上に、市販の塗布型クロメート処理液を塗布および焼付(最高到達板温度  $140^\circ\text{C} \times 30$ 秒)することにより、金属Cr量換算で  $70 \text{ mg/m}^2$  のクロメート皮膜を形成した。得られたクロメート処理めっき鋼板のクロメート皮膜層上に、次に示す方法で種々の有機被覆を施し、得られた有機複合被覆鋼板を、下記の要領で耐食性、電着塗装性、および溶接性の評価試験に供した。

#### 【0032】ベース・エポキシ系樹脂液の調製

冷却器を備えたフラスコ上に、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(油化シェル社製エビコート828) 230部、レゾルシン55部、メチルエチルケトン200部、5N NaOH 水溶液4容量部を仕込み、還流温度において18時間反応させた。得られた樹脂状物質を攪拌器内の水中に投入し、攪拌した後、水中で再沈殿させ、水不溶性の樹脂を回収した。これを減圧乾燥して、2価フェノールがレゾルシンとビスフェノールA(モル比1/1)である粉末状ポリヒドロキシポリエーテル樹脂(以下、ベース樹脂Aという)を得た。この粉末樹脂Aを、酢酸セロソルブ/シクロヘキサノンの1/1(容量比)混合溶媒に溶解させ、樹脂固形分20%の樹脂液を得た。

【0033】別のポリヒドロキシポリエーテル樹脂として、ユニオンカーバイド社より市販のフェノキシ樹脂PKHH(分子量30,000)(以下、ベース樹脂Bという)も、上記と同じ混合溶媒に溶解させて、樹脂固形分20%の樹脂液状で用いた。

#### 【0034】アクリレートオリゴマー

アクリロイル基当量が約200の3官能オリゴエステル系アクリレート、アクリロイル基当量が約300の2官能オリゴエステル系アクリレート、およびアクリロイル基当量が約400の3官能オリゴエステル系アクリレートを、実施例に用いた。

【0035】一方、比較例には、アクリロイル基当量が

約200 の単官能オリゴエステル系アクリレート、およびアクリロイル基当量が約800 の3官能オリゴエステル系アクリレートを用いた。

#### 【0036】塗料の調製

ベース樹脂液、アクリレートオリゴマー、ブロックイソシアネート系架橋剤、およびコロイダルシリカを所定の割合で混合し、固形分が概ね20%になるようにシクロヘキサノンで希釈し、コロイダルシリカをサンドミルで十分に分散させて、塗料を調製した。

#### 【0037】塗布および硬化方法

上記のクロメート処理めっき鋼板の片面のクロメート皮膜層上に、上で調製した塗料をバーコーターにより乾燥膜厚1  $\mu\text{m}$  を目標として塗布し、PMT が140  $^{\circ}\text{C}$  となるように60秒間加熱して、塗膜を乾燥させた。その後、塗膜に放射線（電子線または紫外線）を次のように照射して、最終的に硬化させた。

【0038】〔電子線照射〕日新ハイボルテージ製電子線照射装置を用い、酸素濃度200 ppm以下の窒素雰囲気下で100 kGy の電子線を照射した。

〔紫外線照射〕高圧水銀灯（80 W/cm）2本を、ランプ焦点距離8 cmの位置に据え、ラインスピード40 m/minの条件で大気中で紫外線を照射した。

#### 【0039】試験方法

##### (1) 耐食性評価試験

5%食塩水（35 $^{\circ}\text{C}$ ）中への浸漬1時間と熱風乾燥（50 $^{\circ}\text{C}$ ）1時間とを繰り返すサイクル腐食試験を実施した。但し、使用する食塩水中で予め無塗装鋼板を腐食させることにより、大量の鉄錆を食塩水中に存在させておいた。試験片には傷を付けておかなかった。耐食性は、上

記試験を100 サイクル（200 時間）行った後の有機樹脂被覆面側の赤錆発生面積率（%）により評価した。

#### 【0040】(2) 電着塗装性試験

市販の電着塗料（日本ペイント製U-53）を用いて電着塗装を行い、塗装外観を目視評価した。塗装膜厚は20 $\pm$ 3  $\mu\text{m}$ とした。評価基準は次の通りである。

○：良好な外観、

△：肌荒れの大きいもの、

×：クレーターがあるか、または電着不能なもの。

#### 【0041】(3) 溶接性試験

同じ有機複合被覆鋼板の試験片を2枚用意し、一方の塗装（有機樹脂被覆）面と他方の未塗装面とが接触するように重ねて、交流シングルスロット溶接器を使用し、先端径6.0 mmの電極により、溶接電流1000 A、通電時間12 サイクル、加圧力200 kgf の条件でスポット溶接を行った。次の2種類の方法で溶接性を評価した。

①通電の安定性：1000打点後に100 個の溶接スポットを無作為に抽出して目視観察し、局所的な電流集中により生じた不安定な圧痕が認められた個数で評価した。

②連続打点後の電極径：1000打点後の連続打点電極径を感圧紙にて測定し、下記基準で評価した。

【0042】○：電極径<7.0 mm

△：電極径= 8.0~8.0 mm

×：電極径>8.0 mm

次の表1に有機樹脂被覆層の詳細を、表2に試験結果をまとめて示す。

#### 【0043】

【表1】

| 区<br>分           | 試<br>験<br>No. | 有 機 皮 膜 |     |       |     |     |     |                   | 放射線照射 |     |    |
|------------------|---------------|---------|-----|-------|-----|-----|-----|-------------------|-------|-----|----|
|                  |               | ベース樹脂   |     | オリゴマー |     | 架橋剤 | シリカ | 膜厚                | 電子線   | 紫外線 | なし |
|                  |               | 種       | 重量部 | 種     | 重量部 | 重量部 | 重量部 | ( $\mu\text{m}$ ) |       |     |    |
| 本<br>発<br>明<br>例 | 1             | A       | 100 | a     | 20  | 20  | 20  | 1.0               | ○     | -   | -  |
|                  | 2             | A       | 100 | a     | 20  | 20  | 20  | 1.0               | -     | ○   | -  |
|                  | 3             | A       | 100 | b     | 30  | 20  | 20  | 1.0               | ○     | -   | -  |
|                  | 4             | A       | 100 | b     | 30  | 20  | 20  | 1.0               | -     | ○   | -  |
|                  | 5             | A       | 100 | c     | 20  | 20  | 20  | 1.0               | ○     | -   | -  |
|                  | 6             | A       | 100 | c     | 20  | 20  | 20  | 1.0               | -     | ○   | -  |
|                  | 7             | B       | 100 | a     | 20  | 20  | 20  | 1.0               | ○     | -   | -  |
|                  | 8             | B       | 100 | a     | 20  | 20  | 20  | 1.0               | -     | ○   | -  |
|                  | 9             | B       | 100 | b     | 30  | 20  | 20  | 1.0               | ○     | -   | -  |
|                  | 10            | B       | 100 | b     | 30  | 20  | 20  | 1.0               | -     | ○   | -  |
|                  | 11            | B       | 100 | c     | 20  | 20  | 20  | 1.0               | ○     | -   | -  |
|                  | 12            | B       | 100 | c     | 20  | 20  | 20  | 1.0               | -     | ○   | -  |
| 比<br>較<br>例      | 13            | A       | 100 | a     | 30  | 20  | 20  | 1.0               | -     | -   | ○  |
|                  | 14            | A       | 100 | b     | 30  | 20  | 20  | 1.0               | -     | -   | ○  |
|                  | 15            | A       | 100 | d     | 30  | 20  | 20  | 1.0               | ○     | -   | -  |
|                  | 16            | A       | 100 | e     | 30  | 20  | 20  | 1.0               | ○     | -   | -  |
|                  | 17            | A       | 100 | -     | -   | 20  | 20  | 1.0               | ○     | -   | -  |
|                  | 18            | A       | 100 | -     | -   | 20  | 20  | 1.0               | -     | ○   | -  |
|                  | 19            | B       | 100 | b     | 30  | 20  | 20  | 1.0               | -     | -   | ○  |
|                  | 20            | B       | 100 | c     | 30  | 20  | 20  | 1.0               | -     | -   | ○  |
|                  | 21            | B       | 100 | d     | 30  | 20  | 20  | 1.0               | ○     | -   | -  |
|                  | 22            | B       | 100 | e     | 30  | 20  | 20  | 1.0               | ○     | -   | -  |
|                  | 23            | B       | 100 | -     | -   | 20  | 20  | 1.0               | ○     | -   | -  |
|                  | 24            | B       | 100 | -     | -   | 20  | 20  | 1.0               | -     | ○   | -  |
|                  | 25            | -       | -   | a     | 100 | -   | 20  | 1.0               | ○     | -   | -  |

【0044】

【表2】

| 区分               | 試験<br>No | 耐食性<br>赤錆面積 (%) | 電着塗装性 | スポット溶接性    |               |      |
|------------------|----------|-----------------|-------|------------|---------------|------|
|                  |          |                 |       | 通電の<br>安定性 | 連続打点後の<br>電極径 | 総合評価 |
| 本<br>発<br>明<br>例 | 1        | 0               | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 2        | 0               | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 3        | 0               | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 4        | 0               | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 5        | 0               | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 6        | 0               | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 7        | 0               | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 8        | 0               | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 9        | 0               | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 10       | 0               | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 11       | 0               | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 12       | 0               | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
| 比<br>較<br>例      | 13       | 70～90           | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 14       | 80～100          | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 15       | 50～70           | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 16       | 40～60           | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 17       | 80～100          | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 18       | 80～100          | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 19       | 70～90           | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 20       | 70～90           | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 21       | 50～70           | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 22       | 50～70           | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 23       | 80～100          | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 24       | 80～100          | ○     | 0/100      | ○             | ○    |
|                  | 25       | 0               | ×     | 50/100     | ×             | ×    |

【0045】表2の結果から明らかなように、本発明により、エポキシ系樹脂とアクリレートオリゴマーの両方を含有する樹脂液を塗布し、加熱と放射線照射の2段階で塗膜を硬化させて有機樹脂被覆層を形成することにより、鉄錆共存下で赤錆発生が生じない（赤錆発生面積率0%）という優れた耐食性を有する有機複合被覆鋼板を得ることができた。しかも、塗膜が高硬度であるにもかかわらず、電着塗装性や溶接性の低下は認められなかった。

【0046】これに対して、同じ樹脂液を塗布しても、放射線照射を実施しない場合には、赤錆発生面積率が70%以上と、耐食性は著しく劣っていた。また、塗料中のアクリレートオリゴマーが本発明の範囲外であるか、ア

クリレートオリゴマーを配合しなかった場合には、放射線照射を行っても、耐食性は著しく低下した。エポキシ樹脂を配合しないと、電着塗装性や溶接性が著しく損なわれた。

【0047】

【発明の効果】本発明の方法により製造された有機複合被覆金属板は、鉄錆が付着するような極めて過酷な腐食環境下においても高耐食性を維持でき、しかも電着塗装性や溶接性といった有機複合被覆金属板に求められる他の重要な性能も高いレベルを保っている。従って、この有機複合被覆金属板は、自動車材料、建材などの腐食環境の厳しい部位への使用に適しており、かかる製品の品質向上に大きく寄与するものである。



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

B 0 5 D 7/24

// B 3 2 B 15/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

P 8616-4D

G 7148-4F